

Теоретическое построение спектра люминесценции на основе дислокационно-зонной модели

*Горюнов В.А., д.ф.-м.н., Мордюк В.С., д.т.н., Молин В.Н., к.ф.-м.н.,
Тихонова Н.П. к.ф.-м.н., Зинченко Е.Ю. асп.*

*Мордовский госуниверситет, Саранск, Большевицкая, 68 а.
тел.: 47-79-57, E-mail: morvla@mail.ru*

Развивается новое научно-прикладное направление с целью дальнейшего повышения световой отдачи люминесцентных ламп с учетом влияния структурных несовершенств люминофоров на интенсивность их люминесценции.

Введение. С учетом теории дислокаций [1] представления о процессах люминесценции требуют дальнейшего развития [2-4] с учетом влияния изменения ширины запрещенной зоны люминофоров на интенсивность свечения.

1. Физическая модель. В основе физической модели влияния дислокаций на спектр люминесценции лежит взаимодействие энергии квантов ультрафиолетового излучения с энергетикой переходов оптических электронов активаторных центров свечения, локализуемых в ширине запрещенной полосы в области напряжений вокруг дислокаций. В области дислокации изменяется ширина запрещенной полосы [4] - увеличивается со стороны напряжений растяжения и уменьшается вплоть до перекрытия валентной зоны с зоной проводимости со стороны сжатия (рис.1, А). Соответственно изменяются энергетические расстояния между стабильным (-) и возбужденным (~) уровнями оптических электронов активаторов, величины излучаемых квантов света и вероятности актов возбуждения и излучения в области дислокации (рис.1,Б), где кружочками моделируются атомы активаторов в зонах напряжений вокруг дислокации и вдали от нее соответственно. Правая часть (рис. 1 В) моделирует, как такие изменения влияют на характер спектральной полосы люминесценции.

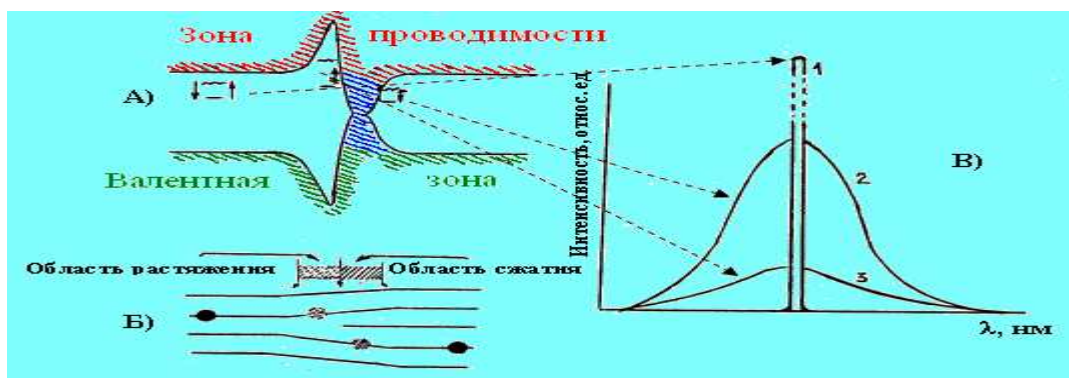


Рис.1. Взаимосвязь дислокационно-зонной структуры люминофора (А,Б) и характера изменения спектральной полосы люминесценции (В)

С увеличением ширины полосы в области напряжений растяжения увеличиваются величины излучаемых квантов, но одновременно уменьшаются

вероятности актов рекомбинации, поскольку при постоянной энергии кванта ультрафиолета ему все труднее «доставать» удаляющийся верхний возбужденный уровень. Ситуация не является безнадёжной: отдельные налетающие кванты УФ-кванты «встречаются» с такими тепловыми колебаниями атомов активатора, энергии электронов которых окажется достаточной для необходимой «добавки» недостающей для возбуждения энергии. В областях сжатия решетки величины квантов будут постепенно уменьшаться с уменьшением расстояния до ядра дислокации вплоть до взаимного перекрытия валентной зоны с зоной проводимости, с соответствующим увеличением вероятности безизлучательных переходов. С этих позиций объясняется замеченное еще в 19-м веке полное исчезновение свечения предельно деформированных размолом порошков кристаллофосфоров [5], поскольку активаторы, располагающиеся в проводящих ядрах дислокации полностью исключаются из числа активных центров свечения.

Местам решетки вдали от дефекта соответствует максимальная интенсивность люминесценции и при малой плотности дислокаций спектр люминесценции не должен быть расширенным, а состоять из сравнительно узких линий (кривая 1, рис. 1 В), что в работе [6] продемонстрировано с помощью виртуального эксперимента. Чем больше плотность дислокаций, тем большим уширением будет характеризоваться спектр люминесценции, с постепенным уменьшением интенсивности свечения в максимуме (кривые 2,3 рис. 1 В).

Еще при С.И. Вавилове вопрос о взаимодействии возбужденных квантов с тепловыми фонами обсуждался и считался допустимым. М.И Фок в статье «Научное наследие С.И. Вавилова» [7] отмечает: «С.И. Вавилов считал, что ... чем меньше энергия возбужденного кванта, тем большую энергию молекула должна получить от тепла...» и немного ниже он же пишет: «Это значит, что добавка тепловой энергии к каждому поглощенному кванту, вообще говоря, возможна». На рис. 2. представлено распределение колебаний атомов твердого тела по амплитудам при различных температурах

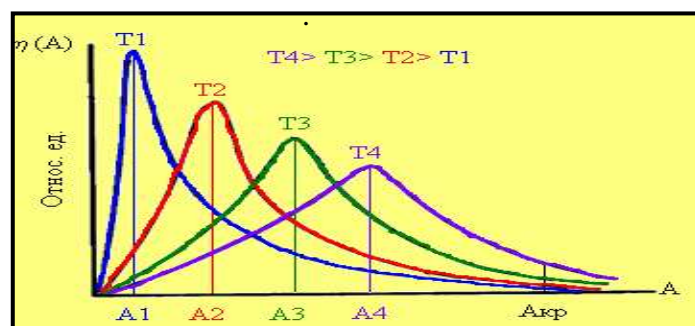


Рис. 2.

Из него следует, что даже при очень низких температурах существуют такие колебания, амплитуда которых превосходит некоторую критическую величину $A_{кр}$. Пропорциональная квадрату этой амплитуды энергия как раз и может в

определенных условиях служить по С.И Вавилову необходимой «добавкой» к поглощенному кванту.

2. Математическое обеспечение модели. Иллюстрируемая рисунком 1 физическая модель может подвергаться строгому математическому расчету как для оценки изменения ширины запрещенной полосы люминофора, так и величин излучаемых квантов света на различных расстояниях расположения активаторов от дефекта. Расчетная формула для оценки изменения ширины полосы δE_g в зависимости от расстояния до дефекта r в работе [8] представлена в виде:

$$\delta E_g = E_0 \pm E_1(b/r) \cos \varphi = E_0 \pm \frac{h^2}{3ma^2}(b/r) \cos \varphi; \quad (1)$$

где E_0 - ширина запрещенной полосы в совершенной части решетки на большом расстоянии r от дефекта, $E_1 = \frac{h^2}{3ma^2}$ - энергия взаимодействия электрона с колебаниями решетки, b - вектор Бюргерса дислокации, φ - величина угла между расстоянием r и направлением в точку расположения атома активатора около дефекта, h - постоянная Планка, m - масса электрона, a - параметр кристаллической решетки люминофора.

Знаки \pm относятся к частям решетки с напряжениями растяжения и сжатия с удалением от дислокации. Применительно к нашему случаю следует употреблять не параметр решетки, а амплитуду тепловых колебаний, которая при температуре возбуждения люминесценции составляет тысячные доли от параметра решетки. Ввиду расчетов для очень больших расстояний величина r на оси откладывается в логарифмическом масштабе. Для самых удаленных расстояний от дефекта, для которых r стремится к бесконечности, величина $E_1(b/r)$ стремится к нулю и мы получаем значение E_0 для постоянной ширины запрещенной полосы и постоянных значений излучаемых квантов света по обе стороны от края полуплоскости. При уменьшении величины r прибавка $E_1(b/r)$ становится все более значимой, со стороны напряжений растяжения величина ширины полосы δE_g увеличивается, а с обратной стороны уменьшается вплоть до пересечения валентной зоны с зоной проводимости. Таким образом, расчетные оценки полностью оправдывают иллюстрируемую рисунком 1 электронно-зонную модель, картину спектра люминесценции.

Расчет величин квантов возбуждающей энергии $h\nu_{y\phi}$ и излучаемых квантов люминесценции $h\nu$ проводится с использованием известных формул (3),(4),(5):

$$h\nu_{y\phi} = hc/\lambda_{y\phi} \quad (3);$$

$$h\nu_0 = hc/\lambda_0 \quad (4);$$

$$h\nu_i = hc/\lambda_i; \quad (5);$$

где c - скорость света, $\lambda_{y\phi}$, λ_0 , λ_i - длины волн ультрафиолета и волн излучения в максимуме и в i - х частях спектра слева и справа от максимума, $h\nu_0$, $h\nu_i$ - величины квантов люминесценции в максимуме и в расширенных i - х частях спектра. При изменении величины ширины запрещенной полосы δE_g в n раз пропорционально изменяется и величины излучаемых люминофорами квантов света.

Уменьшение интенсивности люминесценции реально измеряемой части полосы люминесценции правее максимума логично объясняется уменьшением величины излучаемых квантов. В области напряжений растяжений решетки при увеличивающихся вследствие этого величинах квантов люминесценции левый склон спектральной полосы тоже уменьшается с удалением от максимума. Это объясняется тем, что интенсивность люминесценции пропорциональна произведению величин квантов на вероятность осуществления акта возбуждения электрона, а эта вероятность уменьшается быстрее по сравнению с увеличивающимися квантами люминесценции. Для расчетных оценок вводятся аналитические выражения для интенсивности люминесценции в максимуме J_0 и обеих частях кристаллической решетки люминофора с напряжениями растяжения J_i и сжатия J_j . Индексы i, j относятся к левому и правому склонам спектральных полос для каждой составляющей.

$$J_0 = h\nu_0 \exp[-\lambda_0/\lambda_0]; J_i = h\nu_i \exp[-\lambda_0/\lambda_i]; J_j = h\nu_j \exp[-\lambda_0/\lambda_j]; \quad (6)$$

3. Теоретическое построение спектральной полосы люминесценции.

Создана автоматизированная система на основе программного комплекса для разработки быстрых приложений Borland Delphi 7.0. Строится полоса люминесценции для галофосфатного люминофора, активированного сурьмой и марганцем с максимумами при 480 и 580 нм. С учетом выражений для величин квантов $h\nu_0, h\nu_{i,j}$, вероятностей $p_i = \exp[-h\nu_i/h\nu_0] = \exp[-\lambda_0/\lambda_i]$, $p_j = 1 - \exp[-\lambda_0/\lambda_j]$, интенсивностей J_0, J_i, J_j строились спектры излучения для каждого активатора с последующим их наложением (рис. 3).

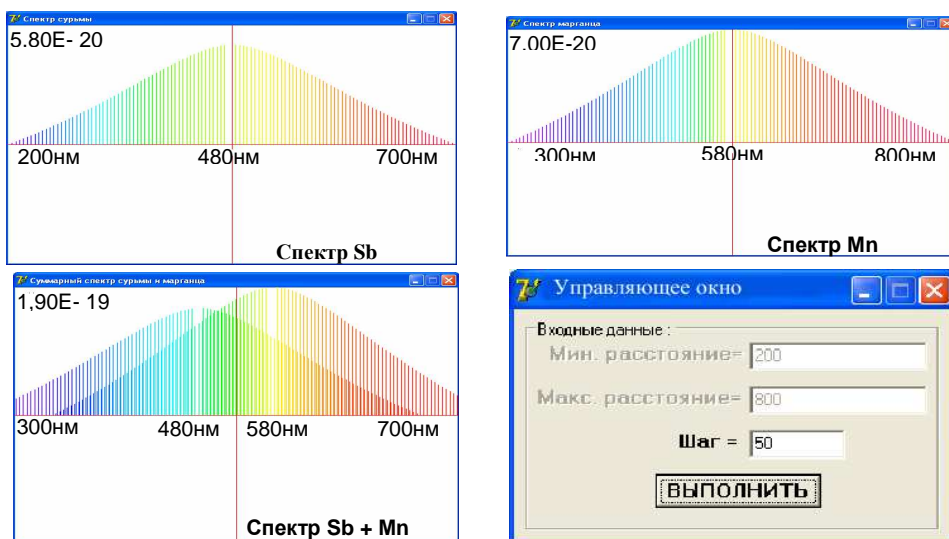


Рис. 3. Автоматизированный компьютерный расчет спектра люминесценции.

Для сравнения на рис. 4 представлена реально измеренная спектральная полоса того же люминофора.

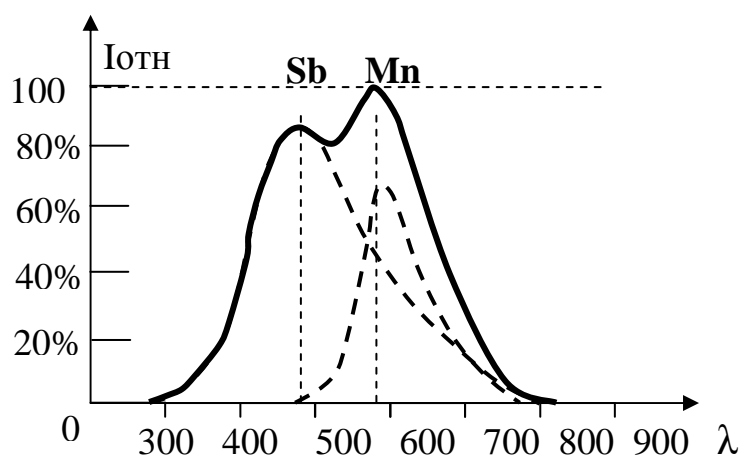


Рис. 4. Экспериментально измеренный спектр люминесценции.

Можно видеть, что результаты автоматизированного компьютерного построения удовлетворительно совпадают с результатами натуральных спектральных измерений.

Дальнейшие исследования будут посвящены построению спектральных полос интенсивности люминесценции при изменении (уменьшении или увеличении) плотности дислокаций, как в случае равномерного их распределения, так и при наличии упругих дислокационных скоплений перед посторонними фазовыми включениями в структуре люминофорных частиц.

Литература

1. Ж. Фридель «Дислокации». Москва, 1967.
2. М.В. Фок «Введение в кинетику фотолюминесценции кристаллофосфоров». Изд. «Наука», Москва, 1964.
3. В.В. Антонов-Романовский «Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров». Изд. «Наука», Москва, 1966.
4. В.Л. Бонч-Бруевич, В.Б. Гласко «К теории электронных состояний, связанных с дислокациями». Журнал «Физика твердого тела», Москва, 1961.
5. Н. Риль «Люминесценция», Москва- Ленинград, Гостехиздат, 1946.
6. В.С. Мордюк, Е.Ю. Зинченко и др. «Расчетные оценки световой отдачи люминесцентных ламп». Сб. тр. «Наука и инновации в Республике Мордовия». Саранск.2005.
7. М.В. Фок «Научное наследие С.И.Вавилова». Светотехника, 1991, № 3, С.11 – 14.
8. А.П. Ансельм, «Введение в теорию полупроводников», Москва, 1972.